

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-248024

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl. D01F 9/08

(21)Application number : 2000-056075

(71)Applicant : KEIO GIJUKU

(22)Date of filing : 28.02.2000

(72)Inventor : IMAI HIROAKI

(54) HOLLOW CERAMIC FIBER PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To apply a functional ceramic to catalyst carriers, catalysts, photocatalysts, sensors, oxide conductors, etc., and improve efficiency by increasing a specific surface area and enhance the degree of freedom of the shape of a product.

SOLUTION: This method for producing a ceramic hollow fiber product is to soak an organic fiber such as raw cotton, raw wool, woven fabric, knit fabric, synthetic fiber paper, nonwoven fabric or the like in a solution containing a metal compound to be a precursor, form a metal oxide film having ≥ 0.1 μm thickness around a hydrophilic peripheral surface of the organic fiber by hydrolysis, etc., subsequently, remove the organic fiber by baking, etc., and obtain the ceramic hollow fiber product in which hollow holes corresponding to the shape of the organic fiber are formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-248024

(P2001-248024A)

(43)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51)Int.Cl.⁷

D 0 1 F 9/08

識別記号

F I

D 0 1 F 9/08

テ-マ-ト*(参考)

Z 4 L 0 3 7

A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-56075(P2000-56075)

(22)出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(71)出願人 899000079

学校法人 慶應義塾

東京都港区三田2丁目15番45号

(72)発明者 今井 宏明

東京都板橋区小茂根1-10-17

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

Fターム(参考) 4L037 CS17 CS18 CS23 FA02 FA03

FA04 FA05 FA15 FA16 FA17

FA18 PA40 PA41 UA04 UA20

(54)【発明の名称】 中空セラミックス繊維製品とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 機能性セラミックスを触媒担体、触媒、光触媒、センサー、酸化物導電体などへ応用し、効率を向上させるには、比表面積を高め、かつ製品形状の自由度を向上させる必要がある。

【構成】 前駆体となる金属化合物を含有する溶液に原綿、原毛、繊維、編物、合成繊維紙、または不織布などの有機繊維を浸漬することにより該有機繊維の親水性外周面に金属化合物の加水分解等により0.1 μ m以上の厚さの金属酸化物膜を形成した後、該有機繊維を焼成などにより除去することによって内部に該有機繊維の形状に相当する空孔が形成されたセラミックス中空繊維製品を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機繊維の外周面に前駆体となる金属化合物を含有する溶液から析出させた0.1 μm 以上の厚さの金属酸化物からなり、該有機繊維が除去されることにより内部に該有機繊維の形状に相当する空孔が形成されて比表面積を高めたセラミックス中空繊維製品。

【請求項2】 有機繊維が、原綿、原毛、織物、編物、合成繊維紙、または不織布であり、これらの有機繊維の形状に相当する連続した空孔が形成された中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス中空繊維製品。

【請求項3】 請求項1または2記載のセラミックス中空繊維製品を中空短繊維状に破碎してペースト状にしたことを特徴とするセラミックス中空繊維製品。

【請求項4】 前駆体となる金属化合物を含有する溶液に有機繊維を浸漬することにより有機繊維の親水性外周面に前駆体化合物の0.1 μm 以上の厚さの金属酸化物膜を形成した後、該有機繊維を除去することにより内部に該有機繊維の形状に相当する空孔が形成されたセラミックス中空繊維製品を製造する方法。

【請求項5】 前駆体となる金属化合物がTi, Sn, Zr, Al, またはSiのハロゲン化物、アルコキシド、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、またはチタン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩、珪酸塩であり、繊維製品がチタニア、酸化スズ、ジルコニア、アルミナ、またはシリカであることを特徴とする請求項4記載のセラミックス中空繊維製品を製造する方法。

【請求項6】 前駆体となる金属化合物を含有する溶液は、 $\text{pH}1\sim3$ 、 $25\sim70^\circ\text{C}$ の TiF_4 含有水溶液であり、繊維製品がチタニアであることを特徴とする請求項4記載のセラミックス中空繊維製品を製造する方法。

【請求項7】 金属酸化物膜を形成した後、加熱により金属酸化物膜の結晶性を高めるとともに有機繊維を焼失させて空孔を形成することを特徴とする請求項4乃至6のいずれかに記載のセラミックス中空繊維製品を製造する方法。

【請求項8】 有機繊維として、原綿、原毛、織物、編物、合成繊維紙、または不織布を用い、これらの有機繊維の形状に相当する連続した空孔が形成された中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体を製造することを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載のセラミックス中空繊維製品を製造する方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかに記載の方法により得られたセラミック中空繊維製品を短繊維状に破碎してペースト状とすることを特徴とするセラミックス中空繊維製品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミックス繊維

製品、特に、光触媒、センサー、酸化物導電体などとして有用なセラミックス中空繊維製品または中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セラミックスは、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性などに優れており、触媒担体、触媒、光触媒、センサーなど各種の機能性用途に使用されている。これらの用途では、通常は、膜状か、比表面積を大きくするために粉体状にして使用されるので、形状の任意性に乏しい。また、一般に、セラミックスは、脆く加工性に乏しいなどの短所がある。

【0003】 そこで、柔軟性や可撓性が要求される用途においては、セラミックスファイバーが用いられている。セラミックスファイバーとしては、シリカ繊維などのガラス繊維、炭化ケイ素繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維などが古くから知られている。

【0004】 最近、酸化チタンが光分解反応の触媒として注目され、水中、空気中の有害物質や悪臭物質の分解、殺菌や、各種物品の表面汚染防止など広範に実用化が進んできており、酸化チタン粉末や被膜の形態で使用されている。

【0005】 酸化チタンをフェルト状、綿状物、織布などの多孔体形態としてフィルターとして使用する例も知られているが、通常、繊維が絡んだような多孔体は、触媒などの粒子をバインダーとともに無機繊維や有機繊維の表面に塗布して担持させ、これをフィルター状などに成形している（特開平11-47558号公報）。

【0006】 酸化チタン自体を繊維化したものも開発されており、例えば、特開平9-276705号公報には、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるアナターゼの結晶形を有するチタニア繊維が開示されている。このチタニア繊維の製造法としては、ポリメタロキサンを含む紡糸液を用いて紡糸し、焼成する方法やゾルゲル法が示されている。

【0007】 さらに、電気伝導性があり、液晶素子用透明電極やガスセンサーとして用いられる2酸化スズに関しても、紡糸法により多結晶性または非晶性ファイバーを製造する方法が知られている（例えば、特開平11-349326号公報）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 酸化チタンは、粉体、板状粉体、ナノチューブ、薄膜、多孔体、長繊維など種々の形態が知られている。しかし、粉体のコーティングでは形状の自由度が小さく、フィルターとしては使えない。酸化チタン粉末を繊維にまぶすと比表面積が小さく繊維が劣化する。担体として有機物を用いると紫外線照射により有機物が分解されるので、光触媒効果が十分に発揮できない。薄膜として用いると膜の表面のみが光触媒として機能するだけで、効率が悪い。

【0009】また、酸化スズは、薄膜として用いられる他に導電性ペイントに含有させる粉体、針状粉体の形態が知られているが、これらを用いた粉体塗料、粉体混合ポリマーは高抵抗である。

【0010】このように、セラミックスは、薄膜では比表面積が小さく、粉体は取り扱いが面倒で困難である。また、セラミックスファイバーは、一般に、原料を溶解して、紡糸法などにより繊維化する方法が採用されており高コストであるとともに、高融点の材料系には適用困難であった。さらに、複雑な構造の繊維成形体を製造する場合には、繊維をフェルト状などに加工する方法も知られているが、紡糸、切断、成形など工程が多く、高コストとなる。

【0011】これらの機能性セラミックスを触媒担体、触媒、光触媒、センサーなどへ応用し、効率を向上させるには、製品形状の自由度を向上させる必要がある。このため、例えば、複雑な微細骨格を有し、可撓性のセラミックス構造体の製造方法として、天然または合成高分子多孔質、例えば紙、スポンジ、ポリプロピレンフォーム、多孔質ポリマーなどからなる基材に金属アルコキシドの溶液を含浸させ、ついでこの金属アルコキシドの溶液を含浸した基材を焼成し、焼成によって基材を焼失させる方法が知られている（特開平7-187846号公報、特開平8-34680号公報）が、アルコキシドをマイクロポア内に含浸させるのは非常に困難であり、また、焼成時の収縮などにより所望の形状を得ることも困難である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、セラミックスの低温合成とマイクロからマクロな形態制御が可能なセラミックスの製造法について、鋭意研究開発を進めた結果、従来の紡糸法を用いることなく、酸化チタン、2酸化スズ、2酸化ケイ素などからなる比表面積が著しく大きく、可撓性を有する中空セラミックス繊維および中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体を低温で製造できる方法を見出した。

【0013】すなわち、本発明は、有機繊維の外周面に前駆体となる金属化合物を含有する溶液から析出させた0.1 μ m以上の厚さの金属酸化物からなり、該有機繊維が除去されることにより内部に該有機繊維の形状に相当する空孔が形成されて比表面積を高めたセラミックス中空繊維製品である。

【0014】また、本発明は、有機繊維が、原綿、原毛、織物、編物、合成繊維紙、または不織布であり、これらの有機繊維の形状に相当する連続した空孔が形成された中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体であることを特徴とする上記のセラミックス中空繊維製品である。

【0015】また、本発明は、上記のセラミックス中空繊維製品を中空短繊維状に破碎してペースト状にしたこ

とを特徴とするセラミックス中空繊維製品である。

【0016】また、本発明は、前駆体となる金属化合物を含有する溶液に有機繊維を浸漬することにより有機繊維の親水性外周面に前駆体化合物の0.1 μ m以上の厚さの金属酸化物膜を形成した後、該有機繊維を除去することにより内部に該有機繊維の形状に相当する空孔が形成されたセラミックス中空繊維製品を製造する方法である。

【0017】また、本発明は、前駆体となる金属化合物がTi, Sn, Zr, Al, またはSiのハロゲン化合物、アルコキシド、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、またはチタン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩、珪酸塩であり、繊維製品がチタニア、酸化スズ、ジルコニア、アルミナ、またはシリカであることを特徴とする上記のセラミックス中空繊維製品を製造する方法である。

【0018】また、本発明は、前駆体となる金属化合物を含有する溶液は、pH1~3、25~70℃のTiF₄含有水溶液であり、繊維製品がチタニアであることを特徴とする請求項4記載のセラミックス中空繊維製品を製造する方法である。

【0019】また、本発明は、金属酸化物膜を形成した後、加熱により金属酸化物膜の結晶性を高めるとともに有機繊維を焼失させて空孔を形成することを特徴とする上記のセラミックス中空繊維製品を製造する方法である。

【0020】また、本発明は、有機繊維として、原綿、原毛、織物、編物、合成繊維紙、または不織布を用い、これらの有機繊維の形状に相当する連続した空孔が形成された中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体を製造することを特徴とする上記のセラミックス中空繊維製品を製造する方法である。

【0021】また、本発明は、上記の各方法により得られたセラミックス中空繊維製品を短繊維状に破碎してペースト状態とすることを特徴とするセラミックス中空繊維製品を製造する方法である。

【0022】本発明の方法は、化学溶液析出法と言われる方法を用いて有機繊維の外周面に金属酸化物膜を形成する手段を用いるものである。従来から、基材表面に酸化チタンなどの薄膜を形成する方法としては、CVD、イオンプレーティング、スパッタリング方法、ゾルゲル法などが知られているが、これらはいずれも高温における合成方法であり、有機繊維への外周面への均一な膜の形成には適さない。

【0023】本発明の方法は、水溶液からの加水分解等による析出を利用するので、コットンやウールなどの天然有機繊維や合成繊維の表面は親水性であることが必要である。繊維自体が親水性を有しない場合は、公知の手段により親水化処理を行えば良い。

【0024】有機繊維の外周面に形成する膜厚は、0.

1 μm 未満であると焼成により有機繊維を除去する際に金属酸化物の膜が収縮してねじれたりし、形状を維持できなくなる。膜の厚さは、浸漬時間に比例して増大するが、酸化チタンの場合、触媒などの用途としては1~2 μm 程度が好ましい。膜の形成法として、ゾルのコーティング法を用いた場合は、膜に有機物や水分が含まれており金属酸化物の膜は縮んでくっついてしまい所望の形態を得ることができない。焼成する方法にかえて有機繊維を短時間で溶解しやすい溶液、例えば、アルカリ溶液、有機溶媒中に浸漬して、有機繊維を溶解除去する方法を採用することもできる。

【0025】有機繊維に金属酸化物の膜を形成した後、水溶液中から取り出し、適宜乾燥し、焼成して有機繊維を焼失させる。金属酸化物の膜に破裂や膨れは生じないで、有機繊維は、その外周面に形成された金属酸化物の膜に存在する微孔や金属酸化物の膜によって被覆されていない有機繊維の先端部からガス化して消失する。

【0026】したがって、得られたセラミックス繊維の内部には、有機繊維の焼失により有機繊維の形状に相当する外気に通じるマイクロメータスケールの空孔が短時間で形成される。その中空連続孔の内表面は、織物や編物を構成していた有機繊維の外表面を転写したものととなり、その繊維の表面が粗いものであれば、粗い面となり、平滑な面であれば、平滑な面となるので、中空連続孔の表面粗さは任意に調整できる。

【0027】本発明の方法において、有機繊維として、原綿、原毛、織物、編物、合成繊維紙、または不織布などを用いると、これらの有機繊維を鋳型とし、その形状に相当する連続した空孔が形成された中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体が形成され、外表面のみならず、繊維の骨格の内部も外気に通じる表面が形成されるので、比表面積を著しく増大させることができる。

【0028】したがって、原料を紡糸して繊維化する工程を経ずに、例えば、フェルト、レース、綿などの形態をした酸化チタン多孔体などを原料から直接製造することができる。また、酸化チタンの場合、例えばフッ化金属塩を含有する水溶液を用いて、室温~70℃程度の低温で金属酸化物膜を形成するものであり、該水溶液に浸漬し、所要時間放置するだけで必要とする膜厚が形成されるので、作業効率に優れ、コスト的にも有利である。また、液相析出法で作成した酸化チタンのアナターゼ型酸化チタンの含有量が少ない場合、300~500℃程度に加熱したり、酸化スズの場合も結晶性を高めるために250~1500℃程度に加熱しているが、これらの加熱処理によって有機繊維を焼失させてもよい。

【0029】このセラミックス中空繊維製品および中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体は、おし潰したり、揺り潰したりして破碎すればペースト状の短繊維になり、これを担体に塗布して触媒などとして使用できるが、2酸化スズの場合は、これを導電性塗料の成分とし

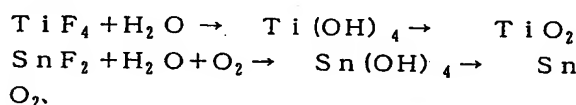
て用いると、同じ重量でも粉体の2酸化スズと比べて接触面積が大きくなり導電性を向上できる。

【0030】本発明の、セラミックス中空繊維製品および中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体がチタニアである場合は、光触媒としての効率を高めることができ、ダイオキシンや NO_x の分解触媒として有用である。また、シリカの場合は、高い比表面積と低い圧力損失を持つ触媒担体として有用である。

【0031】

【発明の実施の形態】低温水溶液からの析出に用いる金属ハロゲン化物としては、 TiF_4 、 SnF_2 、 SiF_6 などを使用する。水溶液における加水分解反応は、例えば TiF_4 、 SnF_2 の場合、下記の式で示される。

【0032】



SnF_2 を用いて SnO_2 を形成する際に、 SbF_3 を付加すると Sb をドーブした SnO_2 中空繊維を得ることができる。

【0033】例として、金属ハロゲン化物として TiF_4 を用いる場合についてより詳しく説明すると、 HCl またはアンモニア水を脱イオン水に添加して pH を1~3に調整し、これに TiF_4 を0.005~0.1mol/lの濃度になるように溶解する。これらの条件を満たしていないと良好な膜が析出しない。これを約1時間攪拌する。有機繊維は必要に応じて、希硝酸、エタノール、脱イオン水などで洗浄し、上記溶液を25~70℃の一定温度に保持して0.5~260時間浸漬する。金属酸化物の膜を形成した有機繊維は、好ましくは脱イオン水で超音波を印加しながら室温で約10分洗浄する。ついで空气中で60℃約30分電気炉で乾燥する。

【0034】乾燥後、同じ電気炉または別の電気炉で約400~600℃程度に加熱すると有機繊維は燃焼してガス化し消失する。これにより、セラミックス中空繊維製品および中空繊維を骨格とするセラミックス多孔体が得られる。結晶性が良くない TiF_6 水溶液を用いた場合でもこの加熱により結晶性が向上する。

【0035】

【実施例】実施例1

pH 調整のためにアンモニアを加えた水に TiF_4 を0.04Mになるように溶解し1時間攪拌した。この溶液に織物の一種としてレースを浸漬して60℃で24時間保持し、アナターゼ型のチタニア膜を析出させた。チタニアを析出させたサンプルは、乾燥後、空气中500℃で有機物を燃焼させて除去した。作製したチタニアは、光学顕微鏡、SEM、X線回折などによって評価した。

【0036】図1に、作製したチタニアの外面の光学顕微鏡写真を示すように、得られたチタニアは、有機繊維

を除去した後もレースの編み目形状を保持しており、レースの形状に相当する連続した外気へ通じる空孔が形成された中空繊維を骨格とするアナターゼのみからなる多孔体が得られた。

【0037】繊維を除去した後のチタニアは、図2に示すように外径が約 $10\mu\text{m}$ であり、厚さ約 $1\mu\text{m}$ の膜の内側は中空状であり、チタニア中空糸が作製されたことが分かる。このチタニアは弾性を有しており、手で軽く押えても形状は復元した。

【0038】実施例2

レースのかわりに天然コットンを用いた以外は実施例1と同様にチタニアを析出させた。天然コットンを焼失させたところ約 6mg/cc (空孔率約99.8%)のコットン状チタニアが得られた。このチタニアは弾性を有

しており、手で軽く押えても形状は復元した。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、比表面積の著しく大きなセラミックス繊維が得られ、鋳型となる有機繊維の形態を制御することにより高機能セラミックス多孔体を自由に形態デザインすることが可能であるとともに、安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1により作製したレースの形態を有するチタニアの外面の図面代用の光学顕微鏡写真である。

【図2】図2は、有機繊維を除去したあとのチタニア繊維の中空形状を示す図面代用の光学顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】

